



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

BEST AVAILABLE COPY(11) Publication number: **04230243 A**(43) Date of publication of application: **19.08.92**

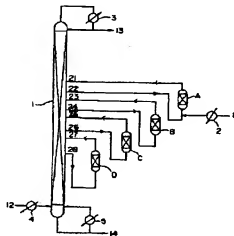
(51) Int. Cl.

**C07C 69/96
C07C 68/06**(21) Application number: **02408070**(22) Date of filing: **27.12.90**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **FUKUOKA SHINSUKE
TOJO MASAHIRO
SASAKI HIROO
YAMAGUCHI AKIRA****(54) CONTINUOUS PRODUCTION OF DIALKYL
CARBONATE AND DIOLS****(57) Abstract:**

PURPOSE: To continuously produce a dialkyl carbonate and a diol from a cyclic carbonate and an aliphatic monoalcohol in high yield and selectivity.

CONSTITUTION: A cyclic carbonate and an aliphatic monoalcohol are supplied to a continuous multistage distillation column, the liquid flowing down in the column is extracted and introduced to an outer reactor, the obtained reaction liquid is introduced to a stage above the extraction stage to effect the distillation of the liquid under circulation and the low-boiling product and the high-boiling product are continuously extracted from the top and the bottom of the column, respectively.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-230243

(43) 公開日 平成4年(1992)8月19日

(51) Int.Cl.³C 07 C 69/96
68/06

識別記号

庁内整理番号

Z 7330-4H
A 7330-4H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平2-408070	(71) 出願人	000000033
(22) 出願日	平成2年(1990)12月27日		旭化成工業株式会社
		(72) 発明者	福岡 伸典
			岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
			業株式会社内
		(72) 発明者	東條 正弘
			岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工
			業株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 祥朗
			神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号
			旭化成工業株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 渡辺 一雄

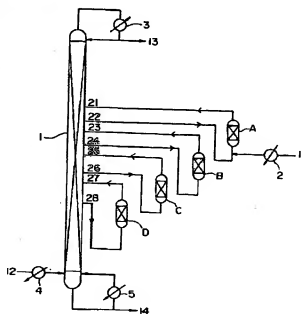
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアルキルカーボネートとジオール類の連続的製法

(57) 【要約】

【目的】 環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類からジアルキルカーボネートとジオール類を連続的に高収率・高選択率で製造する。

【構成】 環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とを連続多段蒸留塔に供給し、塔内を流下する液を抜き出して、塔外に設けられた反応器へ導入し、得られる反応液を抜き出し段より上部の段へ導入することにより循環させながら蒸留を行なうことにより、塔上部より低沸点生成物を、塔下部より高沸点生成物をそれぞれ連続的に得る。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒の存在下に、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とを反応させて、ジアルキルカーボネートとジオール類とを連続的に製造するに当り、該環状カーボネートと該脂肪族モノアルコールを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内を流下する液を蒸留塔の途中段及び／又は最下段に設けられたサイド抜き出し口より抜き出し、蒸留塔の外部に設けられた反応器へ導入して反応させた後、該抜き出し口のある段よりも上部の段に設けられた循環用導入口へ導入することによって該蒸留塔へ循環させ、該反応器内、又は該反応器内と該蒸留塔内の両方で反応させながら、反応によって生成するジアルキルカーボネートとジオール類のうち、低沸点生成物を蒸留によってガス状で該蒸留塔から連続的に抜き出し、高沸点生成物を塔下部より液状で連続的に抜き出すことを特徴とするジアルキルカーボネートとジオール類の連続的製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はジアルキルカーボネートとジオール類の製造方法に関する。さらに詳しくは、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とを反応させて、ジアルキルカーボネートとジオール類とを連続的に製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 環状カーボネートは脂肪族モノアルコール類の反応から、ジアルキルカーボネートとジオール類を製造する方法については、いくつかの提案がなされているが、その殆どが触媒に関するものである。このような触媒として例えば、アルカリ金属又はアルカリ金属を含む塩基性化合物（米国特許第3,642,858号明細書、特開昭54-48715号公報（米国特許第4,181,676号明細書））、3級脂肪族アミン（特開昭51-122025号公報（米国特許第4,062,884号明細書））、タリウム化合物（特開昭54-48716号公報（米国特許第4,307,032号明細書））、錫アルコキシド類（特開昭54-63023号公報）、亜鉛、アルミニウム、チタン、各アルコキシド（特開昭54-148726号公報）、ルイス酸と含窒素有機塩基から成る複合触媒（特開昭55-64550号公報）、ホスフィン化合物（特開昭55-64551号公報）、4級ホスホニウム塩（特開昭56-1014号公報）、環状アミン（特開昭59-106436号公報）、ジルコニウム、チタン及び錫の化合物（特開昭63-41432号公報（米国特許第4,661,609号明細書））、4級アンモニウム基を有する固体強塩基性アニオン交換体（特開昭63-238043号公報）、3級アミン又は4級アンモニウム基を有するイオン交換樹脂、強酸性又は弱酸性イオン交換樹脂、シリカ中に浸透せしめられたアルカリ金属又はアルカリ土類金

属のケイ酸塩、アンモニウム交換ゼライトから選ばれた固体触媒（特開昭64-31737号公報（米国特許第4,691,041号明細書））、3級ホスフィン、3級アルシン、3級スチピン、2価の硫黄又はセレン化合物から選ばれた均一系触媒（米国特許第4,734,518号明細書）などが提案されている。

【0003】 また、反応方式としては、これまで3つの方式が提案されている。これら3つの反応方式は、最も代表的な反応例である、エチレンカーボネートとメタノールからのジメチルカーボネートとエチレングリコールの製造方法において用いられている。すなわち、第1の方式は、エチレンカーボネート、メタノール及び触媒をバッチ式反応容器であるオートクレーブに仕込み、メタノールの沸点以上の反応温度において加圧下で所定の反応時間保持することによって反応を行う完全なバッチ式反応方式である（米国特許第3,642,858号明細書、特開昭54-48715号公報（米国特許第4,181,676号明細書）、特開昭54-63023号公報、特開昭54-148726号公報、特開昭55-64550号公報、特開昭55-64551号公報、特開昭56-10144号公報）。

【0004】 第2の方式は、反応釜の上部に蒸留塔を設けた装置を用いるのものであって、エチレンカーボネート、メタノール及び触媒を反応容器に仕込み、所定の温度に加熱することによって反応を進行させる。この場合、生成するジメチルカーボネートとメタノールは最低共沸混合物（沸点63℃/760mmHg）を形成するため、この共沸混合物はメタノール（沸点64.6℃/760mmHg）と分離することができる。この方式では共沸混合物とメタノールの分離のために蒸留塔が設けられている。すなわち、反応釜中から蒸発したジメチルカーボネート蒸気とメタノール蒸気は蒸留塔を上昇する間に、共沸混合物蒸気と液状のメタノールと分離され、共沸混合物蒸気は蒸留塔頂より留去され、液状のメタノールは流下して反応釜に戻されて反応に供される。

【0005】 また、この方式では、生成するジメチルカーボネートと共沸して留出するメタノールを捕うために、反応釜にメタノールを連続的又はバッチ的に添加することも行われているが、いずれにしても、この方式では触媒、エチレンカーボネート及びメタノールが存在しているバッチ式の反応釜中でのみ、反応を進行させている。従って反応はバッチ式であり、3～20数時間もの長時間をかけて、流下で反応を行っている。

【0006】 この方式では、一つの生成物であるジメチルカーボネートは、連続的に反応系外に抜き出されているが、他の生成物であるエチレングリコールは、触媒の存在下に未反応のエチレンカーボネートと長時間滞留することになる。このエチレングリコールとエチレンカーボネートとの長時間滞留による副反応を抑制し、選択率の低下を防ぐためには、反応釜にバッチ的に仕込まれた

3

エチレンカーボネートに対して、大過剰のメタノールを用いる必要があり、事実これまでに提案されている方法では、エチレンカーボネート（又はプロピレンカーボネート）1モルあたり、1.4モル（米国特許第3,803,201号明細書）、17モル（特開平1-311054号公報）、22モル（特開昭51-122025号公報（米国特許第4,062,884号明細書））、23モル（特開昭54-48716号公報（米国特許第4,307,032号明細書））もの大過剰のメタノールが使用されている。

【0007】第3の方法は、所定の反応温度に保たれた管状リアクターにエチレンカーボネートとメタノールの混合溶液を連続的に供給し、他方の出口より未反応のエチレンカーボネートとメタノールと、生成物であるジメチルカーボネート及びエチレンジリコールを含む反応混合物を液状で連続的に抜き出す連続反応方式である。用いる触媒の形態によって2つの方法が行われている。すなわち、均一系触媒を用いて、エチレンカーボネートとメタノールの混合溶液と一緒に管状リアクターを通過させ、反応後、反応混合物から触媒を分解する方法（特開昭63-41432号公報（米国特許第4,661,609号明細書）、米国特許第4,734,518号明細書）と、管状リアクター内に固定させた不均一触媒を用いる方法（特開昭63-238043号公報、特開昭64-31737号公報（米国特許第4,691,041号明細書））がある。エチレンカーボネートとメタノールとの反応によるジメチルカーボネートとエチレンジリコールの生成反応は平衡反応であることから、この管状リアクターを用いる連続流反応方式では、エチレンカーボネートの反応率は、仕込組成比と反応温度によって決まる平衡反応率以上に高めることは不可能である。例えば、特開昭63-41432号公報（米国特許第4,661,609号明細書）の実施例1によれば、仕込モル比メタノール/エチレンカーボネート=4/1の原料を用いる130℃での流過反応においては、エチレンカーボネートの反応率は25%である。このことは、反応混合物中に未反応で残存する大量のエチレンカーボネート及びメタノールを分離・回収して反応器へ再循環させる必要があり、事実、特開昭64-31737号公報（米国特許第4,691,041号明細書）の方法では、分離・精製・回収・再循環のためのたくさんの設備が用いられている。

【0008】このように、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とからジアルキルカーボネートとジオール類を製造するこれまでに提案された方法は、

- (1) 完全なバッチ反応方式
- (2) 蒸留塔を上部に設けた反応釜を用いるバッチ反応方式

- (3) 管式リアクターを用いる液状流過反応方式の3方式であるが、いずれの場合も、反応時間（あるいは反

4

応液が触媒と接触している滞留時間）が長いこと

（1）及び（2）、大量の脂肪族アルコール類を使用しなければならないこと（2）や、反応率が低く大量の未反応の原料を分離・回収・再循環させなければならないこと（3）などの欠点を有している。さらに高反応率・高収率・高選択率でジアルキルカーボネートとジオール類を連続的に製造する方法は、これまで全く提案されていなかった。

【0009】

- 10 【発明が解決しようとする課題】このようなこれまでに提案されている方法が有している欠点がなく、ジアルキルカーボネートとジオール類を高い反応速度で、かつ高反応率・高収率・高選択率で、しかも連続的に製造する方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

- 20 【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、触媒の存在下に、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とを反応させて、ジアルキルカーボネートとジオール類とを連続的に製造するに当り、該環状カーボネートと該脂肪族モノアルコールを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該蒸留塔内に流下する液を蒸留塔の途中段及び/又は最下段に設けられたサイド抜き出し口より抜き出し、蒸留塔の外部に設けられた反応器へ導入して反応させた後に、該抜き出し口のある段よりも上部の段に設けられた循環用導入口へ導入することによって該蒸留塔へ循環させ、該反応器内、又は該反応器内と該蒸留塔内の間で反応させながら、反応によって生成するジアルキルカーボネートとジオール類のうち、高沸点生成物を蒸留によってガス状で該蒸留塔から連続的に抜き出し、高沸点生成物を塔下部より液状で連続的に抜き出すことをより特徴とするジアルキルカーボネートとジオール類の連続的製法である。

- 30 【0011】本発明の方法において、連続多段蒸留塔のサイドに設けられるサイド抜き出し口は、該蒸留塔の途中段及び/又は最下段までの間に必要とする数だけ設けることができる。また、循環用導入口は、対応するサイド抜き出し口より上部にあれば良く、必要とする数だけ設けることができる。サイド抜き出し口を複数設ける場合は、異なる2カ所以上のサイド抜き出し口より抜き出された液を合流させて反応器へ導入することもできるし、反応器を複数用いる場合には、異なる2以上の反応器から抜き出された反応液を合流させた後に循環用導入口へ導くこともできる。また、これらを組み合わせることもできる。

- 40 【0012】好ましくは、連続多段蒸留塔の外部に設けられた反応器が2基以上であり、かつ、該反応器につながる該蒸留塔からの液抜き出し口の設けられた段が、それぞれ異なる場合であり、さらに好ましくは、連続多段蒸留塔の外部に設けられた反応器が2基以上で、該反応

5

器につながる該蒸留塔からの抜き出し口の設けられた段がそれぞれ異なり、かつ、該反応器から該蒸留塔へ循環するものに該蒸留塔に設けられた循環用導入口の段が、それぞれ異なる段である場合である。

【0013】本発明においては、連続多段蒸留塔のサイド・抜出し口と該蒸留塔への循環用導入口との間に反応器を設けるが、この反応器は流通式のものであればどのようなものであってもよく、例えば管型反応器、撹拌槽型流通反応器などが用いられる。本発明の方法においては、少くともこれらの反応器中に触媒を存在させることが必要であり、さらに加えて、連続多段蒸留塔内部にも触媒を存在させることも好ましい。

【0014】このような反応器内又は、反応器内と連続多段蒸留塔内からなる反応系に触媒を存在させる方法ではどのような方法であってもよいが、例えば、反応条件下で反応液に溶解するような均一系触媒の場合、該反応器及び/又は該蒸留塔に連続的に触媒を供給することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、あるいは反応条件下で反応液に溶解しないような不均一系触媒の場合、該反応器内又は該反応器内と該蒸留塔内の両方に固体触媒を配置することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、これらを併用する方法、例えば該反応器内及び/又は該蒸留塔内に固体触媒を配置した上で、さらに均一系触媒を使用する方法であってもよい。

【0015】本発明において用いられる触媒としては、これまでに知られている種々のものを使用することができ、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属類；アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化物、水酸化物、アルコキシド化物類、アリーロキシド化物類、アミド化物類等の塩基性化合物類；アルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸塩類、重炭酸塩類、有機酸塩類等の塩基性化合物類；トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、ベンジルジエチルアミン等の3級アミン類；N-アルキルピロール、N-アルキルインドール、オキサゾール、N-アルキルイミダゾール、N-アルキルピラゾール、オキサジアゾール、ピリジン、アルキルピリジン、キノリン、アルキルキノリン、イソキノリン、アルキルイソキノリン、アクリジン、アルキルアクリジン、フェナントリン、アルキルフェナントリン、ピリミジン、アルキルピリミジン、ピラジン、アルキルピラジン、シリアジン、アルキルトリアジン等の含窒素複素芳香族化合物類；ジアザビシクロウンデセン (DBU)、ジアザビシクロノネン (DBN) 等の環状アミン類；酸化タリウム、ハロゲン化タリウム、水酸化タリウム、炭酸タリウム、硝酸タリウム、硫酸タリウム、タリウムの有機酸塩類等のタリウム化合物類；トリブチルメチルシシ、トリブチルエトキシ、

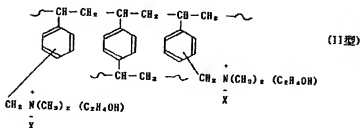
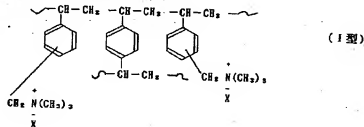
6

ジブチルジメトキシシシ、ジエチルジエトキシシシ、ジブチルエチレンジエトキシシシ、ジブチルフェノキシシシ、ジフェニルメトキシシシ、酢酸ジブチルシシ、塩化トリブチルシシ、2-エチルヘキサノ酸等の錫化合物類；ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ亜鉛、エチレンジメトキシ亜鉛、ジブチル亜鉛等の亜鉛化合物類；アルミニウムトリメトキシシシ、アルミニウムトリイソプロポキシシシ、アルミニウムトリブチルシシ等のアルミニウム化合物類；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、ジクロロジメトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、酢酸チタン、チタンアセチルアセトナート等のチタン化合物類；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルメチルホスホニウムハライド、トリオクチルブチルホスホニウムハライド、トリフェニルメチルホスホニウムハライド等のリン化合物類；ハロゲン化ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムアルコキシシシ、酢酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物類；鉛及び鉛を含む化合物類；例えば、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 等の酸化鉛類； PbS 、 Pb_2S_3 、 PbS_2 等の硫化鉛類； $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_2(OH)_2O_2$ 、 $Pb_2(OH)_2$ 、 $[PbO_2(OH)]_2$ 、 $Pb_2O(OH)_2$ 、 $Pb_2O(OH)_2$ 等の水酸化鉛類； Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 $NaHPbO_2$ 、 $KHPbO_2$ 等の亜ナトリ酸塩類； Na_2PbO_3 、 $Na_2H_2PbO_4$ 、 K_2PbO_3 、 $K_2[Pb(OH)_2]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、 $CaPbO_3$ 等の鉛酸塩類； $PbCO_3$ 、 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ 等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類； $Pb(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3O)_2Pb(OPh)$ 、 $Pb(OPh)_2$ 等のアルコキシ鉛類；アリーロキシ鉛類； $Pb(OOCCH_3)_2$ 、 $Pb(OOCCH_3)_4$ 、 $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot PbO \cdot 3H_2O$ 等の有機鉛の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類； Bu_2Pb 、 PbH 、 Pb 、 Bu_3PbCl 、 Ph_3PbBr 、 Ph_3Pb Ph (又は Ph_3Pb_2)、 Bu_3PbOH 、 Ph_2PbO 等の有機鉛化合物類 (Bu はブチル基、 Ph はフェニル基を示す)； $Pb-Na$ 、 $Pb-Ca$ 、 $Pb-Ba$ 、 $Pb-Sn$ 、 $Pb-Sb$ 等の鉛の合金類；ホウエン錠、セプタエン錠等の鉛酸塩類、及びこれらの鉛化合物の水和物類；3級アミノ基を有する陰イオン交換樹脂、アミド基を有するイオン交換樹脂、スルホン酸基、カルボキシ酸基、リン酸基のうちの少なくとも一つとの交換基を有するイオン交換樹脂、第4級アンモニウム基を交換基として有する固体塩基性アニオン交換体等のイオン交換体類；シリカ、シリカ-アルミナ、シリカ-マグネシア、アルミノシリケート、ガリウムシリケート、各種ゼオライト類、各種金属交換ゼオライト類、アンモニウム交換ゼオライト類等の固体の無機化合物類等が用いられる。

【0016】固体接触として、特に好ましく用いられる

のは第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体であり、このようなものとしては、例えば、第4級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換樹脂、第4級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体、第4級アンモニウム基を交換基として有する無機質担体担持型強塩基性アニオン交換体等が挙げられる。

【0017】第4級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換樹脂としては、例えば、スチレ^{*}



【0019】上記式中、 X^- はアニオンを示し、通常、 X^- としては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 $CH_3CO_2^-$ 、 HCO_2^- 、 IO_3^- 、 BrO_3^- 、 ClO_3^- の中から選ばれた少なくとも1種のアニオンが使用され、好ましくは Cl^- 、 Br^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} の中から選ばれた少なくとも1種のアニオンが使用される。また、樹脂母体の構造としては、ゲル型、マクロレディキュラー型(MR型)いずれも使用できるが、耐有機溶媒性が高い点からMR型が特に好ましい。

【0020】第4級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体としては、例えば、セルロースの-OH基の一部又は全部をトリアルキルアミノエチル化して得られる、 $-OCH_2CH_2N^+R_3X^-$ なる交換基を有するセルロースが挙げられる。ただし、Rはアルキル基を示し、通常、メチル、エチル、プロピル、ブチル等が用いられ、好ましくはメチル、エチルが使用される。また、 X^- は前述のとおりである。

【0021】本発明において使用できる第4級アンモニウム基を交換基として有する無機質担体担持型強塩基性アニオン交換体とは、無機質担体の表面水酸基-OHの

* ン系強塩基性アニオン交換樹脂等が好ましく用いられる。スチレン系強塩基性アニオン交換樹脂は、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体を母体として、交換基に第4級アンモニウム(I型あるいはII型)を有する強塩基性アニオン交換樹脂であり、例えば、化1で模式的に示される。

【0018】

【化1】

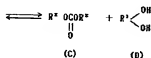
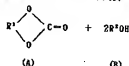
一部又は全部を修飾することにより、4級アンモニウム基-O(CH_2) $_n$ N $^+R_3X^-$ を導入したものを意味する。ただし、R、 X^- は前述のとおりである。nは通常1~6の整数であり、好ましくはn=2である。無機質担体としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ゼオライト等を使用することができ、好ましくはシリカ、アルミナ、シリカアルミナが用いられ、特に好ましくはシリカが使用される。

【0022】無機質担体の表面水酸基の修飾方法としては、任意の方法を用いることができる。例えば、無機質担体とアミノアルコールHO(CH_2) $_n$ N R_2 を塩基触媒存在下に脱水反応を進行させることにより、アミノアルコキシ化した後に、ハロゲン化アルキルR X' (X' はハロゲンを示し、通常はCl、Br、I等が使用される)と反応させて-O(CH_2) $_n$ N $^+R_3X^-$ 基とする。さらに、アニオン交換を行うことにより、所望のアニオン X^- を有する4級アンモニウム基-O(CH_2) $_n$ N $^+R_3X^-$ とする。また、n=2の場合には、無機質担体をN、N-ジアルキルアジリジンで処理することにより、N、N-ジアルキルアミノエトキシ化して-OCH $_2$ CH $_2$ N $^+R_3X^-$ 基とした後に、上述の方法により-OCH $_2$ CH $_2$ N $^+R_3X^-$ 基とされる。

【0023】第4級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体は、市販のものを使用することもできる。その場合には、前処理として予め所望のアニオン種でイオン交換を行なった後に、触媒として使用することもできる。また、少くとも1個の窒素原子を含む複素環基が結合している巨大網状およびゲルタイプの有機ポリマー、または少くとも1個の窒素原子を含む複素環基が結合している無機質担体から成る固体触媒も好ましく用いられる。

【0024】本発明の方法では、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とから成る原料化合物を連続多段蒸留塔内へ連続的に供給するが、この場合、該蒸留塔内へ直接導入してもよいし、反応器にこれらの原料化合物を導入し、その反応液として該蒸留塔内へ導入してもよい。また、これらの原料化合物はそれぞれ別々に、及び/又は混合して任意の数の導入口から、該蒸留塔の任意の段及び/又は任意の反応器に導入することができる。

【0025】原料化合物は液体、ガス状又は液とガスとの気液混合物として供給される。このように原料化合物を連続多段蒸留塔内及び/又は反応器内に連続的に供給する以外に、付加的にガス状の原料化合物を該蒸留塔の下部から断続的又は連続的に供給することも好ましい方法である。環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類*



(ここで、 R^1 は2個の基 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-$ (n は2~6の整数) を変換し、その1個以上の水素は炭素数1~10のアルキル基やアリアル基によって置換されていてもよい。また、 R^2 は炭素数1~12の1価の脂肪族基を変換し、その1個以上の水素は炭素数1~10のアルキル基やアリアル基で置換されていてもよい。)

【0029】この反応は通常、液相中で進行しているの
で、反応率を高めるためには、反応の結果、生成してくるジアルキルカーボネートとジオール類のうち、低沸点
40 生成物を反応液中からできるだけ速く除去する必要がある。しかしながら、先行技術に記載されている蒸留塔を上部に設置した反応釜を用いる反応方式では、どうしても反応速度を上げることができなかった。この理由は、反応の場が触媒の存在する反応釜の部分にのみ限定されているだけでなく反応によって生成した反応副生物を反応釜部の液中から気相に蒸発させるための気液界面積が小さいためである。

【0030】これに対して本発明の方法においては、連
50

*のうち、より高沸点の原料を最上部の反応器及び/又は最上部の反応器への抜き出し段より上部の段に、液体又は気液混合状態、連続的に供給し、より低沸点の原料をガス状で該蒸留塔の下部から連続的に供給する方法が好ましい方法であり、より低沸点の原料を液体、ガス状又は気液混合状態で最下部の反応器に連続的に供給することも好ましい。この場合、上部より供給する高沸点原料中に、低沸点原料が含まれていても、もちろん構わない。

【0026】これらの供給原料中に、生成物であるジアルキルカーボネート又はジオール類が含まれていてもよいが、本反応は可逆反応であるため、これらの生成物の濃度があり高い場合には原料の反応率を低下させるため好ましくない。本発明の方法が、従来の方式、すなわち、蒸留塔を上部に設けた反応釜を用いるバッチ反応方式に比べて、短い反応時間で高反応率・高収率・高選択率を示すのは、次のような理由によるものと思われる。

【0027】本発明の反応は、環状カーボネート (A) と脂肪族モノアルコール類 (B) から、ジアルキルカーボネート (C) とジオール類 (D) が生成する化2で表わされる平衡反応である。

【0028】

【化2】

連続多段蒸留塔内を連続的に流下する反応液の一部又は大部分を該蒸留塔の途中段及び/又は最下段に設けられたサイド抜き出し口より抜き出し、蒸留塔の外部に設けられた反応器へ導入して反応させた後に、該抜き出し口のある段より上部の段へ導入することによって該蒸留塔へ循環させる方式であるので、反応器を出た生成物濃度の高められた反応混合物は気液界面積の大きい蒸留塔内に導入され、蒸留塔内を下方から上昇して行く蒸気と気液接触を繰り返して、反応液中の低沸点生成物を効率的に蒸気相へ蒸発させることができ、蒸留塔内を流下していく液状混合物中の低沸点反応生成物濃度を短時間のうちに効率的に低下させることができる。

【0031】さらに本発明の好ましい実施態様である反応器が2基以上設置されており、しかもそれらが蒸留塔の異なる段に設けられたサイド抜き出し口に接続されている場合には、この反応と蒸留が繰り返されることになり、さらに効率的に反応率を上げることができる。この方法では、各反応器出口の液組成は平衡組成に近い組成であると考えられるが、蒸留塔内にこの反応液が導入されると、低沸点反応生成物はすぐに蒸発し、その濃度を低下させ、液組成は速やかに非平衡の状態になり、未反応の高沸点原料化合物を含む液が塔内を流下していくにつれて、下方から上昇してくる低沸点原料化合物ガスとの気液接触により、低沸点原料化合物の液中濃度が高められる。つまり、化2で表わされる平衡反応式の原系濃度が高められた状態の液が、次の段の反応器に導入されることになる。本発明の方法では、短時間の間に何度でも何度も繰り返される結果、反応率を短時間で急激に上昇させることができ、ジアルキルカーボネートとジオール類をそれぞれ短時間で高収率で得ることができるようになった。

【0032】また、上部に蒸留塔を設置した反応釜を用いる反応方式では、反応速度が上げられないため、反応釜部での滞留時間が長く、そのため副反応が進行して選択率を高くすることができなかったのであるが、本発明の方法によれば、短い滞留時間で生成物を得ることができる。そのため選択率が高くなるものと考えられる。本発明で用いられる連続多段蒸留塔とは、段数が2段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なるものがあるならばどのようなものであってもよい(本発明でいう蒸留塔の段数とは、棚段塔の場合にはその棚段の数を表わし、充填塔式その他の蒸留塔については理論段数を表わす)。このような連続多段蒸留塔としては、例えば泡盛トレイ、多孔板トレイ、パルトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔式のものや、ラシヒング、レッシングリング、ボールリング、ベルサドル、インタロックサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリバック、スルザーパッキング、メラバク等の各種充填物を充填した充填塔式のものなど、通常、連続式多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することできる。

【0033】さらには、棚段部分と充填物の充填された部分とを合わせ持つ蒸留塔も好ましく用いられる。また、固体触媒を用いる場合、この固体触媒を充填物の一部又は全部とする充填塔式蒸留塔も好ましく用いられる。本発明で原料として用いられる環状カーボネートとは、前記(A)で表わされる化合物であって、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類や、1,3-ジオキサシクロヘキサン-2-オン、1,3-ジオキサシクロヘプタ-2-オン等が好ましく用いられ、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが入手の容易さなどの点から特に

好ましく使用される。

【0034】また、もう一方の原料である脂肪族モノアルコール類とは、前記(B)で表わされる化合物であって、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール(各異性体)、アリルアルコール、ブタノール(各異性体)、3-ブテン-1-オール、アミルアルコール(各異性体)、ヘキシルアルコール(各異性体)、ヘプチルアルコール(各異性体)、オクチルアルコール(各異性体)、ノニルアルコール(各異性体)、デシルアルコール(各異性体)、ウンデシルアルコール(各異性体)、ドデシルアルコール(各異性体)、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタン、メチルシクロペンタノール(各異性体)、エチルシクロペンタノール(各異性体)、メチルシクロヘキサノール(各異性体)、エチルシクロヘキサノール(各異性体)、ジメチルシクロヘキサノール(各異性体)、ジエチルシクロヘキサノール(各異性体)、フェニルシクロヘキサノール(各異性体)、ベンチルアルコール、フェネチルアルコール(各異性体)、フェニルプロパノール(各異性体)等があげられ、さらにこれらの脂肪族モノアルコール類において、ハロゲン、低級アルコキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシロキシ基、ニトロ基等の置換基によって置換されていてもよい。

【0035】このような脂肪族モノアルコール類の中で、好ましく用いられるのは炭素数1~6のアルコール類であり、特に好ましいのはメタノール、エタノール、プロパノール(各異性体)、ブタノール(各異性体)の炭素数1~4のアルコール類である。連続多段蒸留塔内に供給する環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類との量比は、触媒の種類や量、及び反応条件によっても変わり得るが、通常、供給原料中の環状カーボネートに対して、脂肪族モノアルコール類はモル比で0.01~100.00倍の範囲で供給するのが好ましい。環状カーボネートの反応率を上げるためには脂肪族モノアルコール類は2倍モル以上の過剰量供給することが好ましいが、あまり大過剰に用いると装置が大きくなる必要がある。このような意味において、特に好ましいのは、2~20倍モル量の脂肪族モノアルコール類が使用される場合である。

【0036】本発明においては、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類とが反応して、ジアルキルカーボネートとジオール類を生成するが、これらの生成物のうち、沸点の低い方の低沸点生成物はガス状で該蒸留塔より連続的に抜き出される。この場合、ガス状抜き出し物は低沸点生成物単独でも良いし、脂肪族モノアルコール類及び/又は環状カーボネートとの混合物であってもよいし、また高沸点生成物を少量含んでいてもよい。

【0037】連続多段蒸留塔から、低沸点生成物を含むガス状物質を抜き出す抜き出し口は、塔底以外の任意の

13

位置に設けることができるが、蒸気相中の低沸点生成物の濃度は、通常、塔の上部にいくに従って増加している。従って、原料供給位置から塔頂の間又は塔頂部にガス状物質の抜き出し口を設けることが好ましく、塔頂部に設けることがさらに好ましい。このようにして抜き出されたガス状成分を、冷却等によって液状にし、その一部を該蒸留塔の上部に戻す、いわゆる還流操作を行ってもよい。この還流操作によって還流比を増加させると、低沸点生成物の蒸気相への蒸留効率が高くなるため、抜き出すガス成分中の低沸点生成物濃度を増加させることができる。しかしながら、あまりに還流比を増加させると必要な熱エネルギーが大きくなるので好ましくない。したがって、還流比は、通常 $0 \sim 2.0$ が用いられ、好ましくは、 $0 \sim 1.0$ が用いられる。

【0038】本発明の方法によって生成するジアルキルカーボネートとジオール類のうち、沸点の高い分の高沸点生成物は連続多段蒸留塔の下部より液状で連続的に抜き出される。この場合、液状抜き出し物は高沸点生成物単独でもよいし、脂肪族モノアルコール類及び/又は環状カーボネートとの混合物であってもよいし、また低沸点生成物を少量含むでもよい。反応条件下において反応液に溶解し得る高沸点の触媒を用いる場合は、この液状抜き出し物中に該触媒も含まれる。高沸点生成物を含む液状物質を連続多段蒸留塔から抜き出す抜き出し口は、塔下部に設けられ、特に好ましくは塔底部に設けられる。このようにして抜き出された液状物質は、その一部をリボイラーで加熱することによって、ガス状又は気液混合物の状態で該蒸留塔の下部に戻してもよい。

【0039】本発明の特に好ましい実施態様においては、環状カーボネートとしてエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートを用い、脂肪族モノアルコールとして炭素数1～4の低級アルコールであるメタノール、エタノール、プロパノール（各異性体）、アリアルコール、ブタノール（各異性体）を用い、相当するジアルキルカーボネートであるジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジペンチルカーボネートと、エチレングリコール又はプロピレングリコールを製造する場合である。これらの場合、原料の中で沸点の高いエチレンカーボネート又はプロピレンカーボネートは、連続多段蒸留塔の上部の導入口から、液状で該蒸留塔内に連続的に供給され、低沸点原料である低級脂肪族モノアルコールは塔下部より、ガス状で該蒸留塔内に連続的に供給される。そして反応によって生成した低沸点生成物であるジアルキルカーボネートは、連続多段蒸留塔の塔頂部から、ガス状で連続的に抜き出され、高沸点生成物であるエチレングリコール又はプロピレングリコールは該蒸留塔の下部から、液状で連続的に抜き出される。

【0040】本発明で用いられる触媒の量は、使用する触媒の種類によっても異なるが、触媒を反応系に連続的

14

に供給する場合には、供給原料である環状カーボネートと脂肪族モノアルコールの合計重量に対する割合で表わして、通常 $0.0001 \sim 5.0$ 重量%で使用される。また固体触媒を用いる場合には反応器の内容積に対して通常 $10 \sim 100$ 体積%、好ましくは $50 \sim 100$ 体積%充填される。

【0041】またさらに固体触媒を連続多段蒸留塔内に設置して使用する場合には、該蒸留塔の空塔容積に対して、 $0.01 \sim 75$ 体積%の触媒量が好ましく用いられる。本発明において蒸留塔内の流下液速度及び上昇蒸気速度は使用する反応蒸留塔の種類により、また充填塔を使用する場合には充填物の種類により異なるが、通常、フラッシングを起こさない範囲で実施される。

【0042】本発明において、途中段及び/又は最下段に設けられたサイド抜き出し口からは、蒸留塔内の該サイド抜き出し口が設けられた段を流下する液の一部又は大部分が抜き出され、反応器へ導入される。反応器での滞留時間は通常 $0.001 \sim 100$ 時間、好ましくは $0.003 \sim 50$ 時間さらに好ましくは $0.01 \sim 10$ 時間で行なわれる。

【0043】本発明では反応器内の反応に加えて必要に応じて連続多段蒸留塔内でも反応させることができ、好ましい方法である。この場合、生成する芳香族カーボネートの量は、蒸留塔内のホルドアップ液量にも依存する。つまり、同じ塔高、同じ塔径の蒸留塔を用いる場合には該ホルドアップの高い蒸留塔が反応液の蒸留塔内部での平均滞留時間即ち蒸留塔内部での反応時間が長くなるという点で好ましい。

【0044】しかしながら、液ホルドアップがあまりに高い場合には、滞留時間が長くなるために副反応が進行したり、フラッシングが起こりやすくなる。従って、本発明に用いる蒸留塔のホルドアップ液量は蒸留条件や蒸留塔の種類によっても変わり得るが、蒸留塔の空塔容積に対するホルドアップ液量の容積比で表現して、通常、 $0.005 \sim 0.75$ で行われる。

【0045】本発明において、蒸留塔内の反応液の滞留時間は反応条件によっても変わり得るが、通常 $0.001 \sim 50$ 時間、好ましくは $0.01 \sim 10$ 時間で行われる。本発明を実施するに当り、反応温度は、用いる原料の種類や反応圧力によって異なるが、通常 $0 \sim 350^\circ\text{C}$ 、好ましくは $20 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲である。また、反応圧力は減圧、常圧、加圧いずれであってもよく、通常、 $1\text{mmHg} \sim 200\text{Kg/cm}^2$ である。

【0046】本発明の方法では、反応器を連続多段蒸留塔の外部に設けているので、蒸留条件（温度、圧力）と異なる温度、圧力の反応条件を採用できるし、2基以上の反応器を設ける場合には、それぞれが異なる反応条件を採用することができるという特徴をもっている。本発明においては、必ずしも触媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例

えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることもできる。

【0047】また、反応に不活性な物質として窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを反応系に共存させてもよいし、生成する低沸点生成物の除去を加速する目的で連続多段蒸留塔の下部より、前記の不活性ガスや反応に不活性な低沸点有機化合物をガス状で導入してもよい。

【0048】

【実施例】次に、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0049】

【実施例1】図1に示されるような装置を用いた。反応器の数は4基である。反応器A、B、C、Dの内容積は、それぞれ、500ml、250ml、250ml、250mlである。蒸留塔は、塔高2m、塔内径32mmの充填塔であり、充填物としてステンレス製のディクソパッキング(6mmφ)を用いた。蒸留塔の塔頂から50cmの位置より、塔底から50cmの位置までの間に、図1のように反応器への抜き出し口及び導入口を設けた。反応器の触媒として、第4級アンモニウム基を交換基とする陰イオン交換樹脂(Dowex(商標名)MSA-1, Cl⁻型)を、2N-Na₂CO₃水溶液でイオン交換した後、純水で洗浄を繰返し、次いで乾燥メタノールで繰り返し洗浄することによって、脱水・乾燥したもので、Cl⁻イオンの約50%がCO₃²⁻イオンに交換したものをを用いた。

【0050】原料導入口(11)より、エチレンカーボネートを予熱器(2)を通して70℃に予熱しながら、4.4.0g/Hrで反応器Aに導入し、塔底部原料導入口(12)から蒸留塔(4)を経てメタノール蒸気を14.5.6g/Hrで導入した。蒸留塔は常圧で操作を行った。塔内の温度は塔底部で約132℃、塔頂部で約65℃であった。また反応器の温度は70℃に、反応器への循環液流量は、いずれの反応器へも1リットル/Hrに、さらに反応器圧は約5Kg/cm²になるように設定した。蒸留塔内を流下する液は、蒸留塔の途中に設けられた抜き出し口から抜き出された後、それぞれの反応器へ導入された。反応器で反応が進行し、ジメチルカーボネート及びエチレングリコール濃度が高められた反応液は、導入口から蒸留塔へ循環された。蒸留塔内を流下する液は、蒸留塔の塔底より塔頂に向かって上昇してくる蒸気と気液接触するに従い、生成物のジメチルカーボネート及び原料のエチレンカーボネートの濃度が低下した。蒸留に必要な熱量は塔底部液を加熱器(5)で加熱することにより供給した。

【0051】塔頂から留出する蒸気は凝縮器(3)で凝縮し、凝縮液の一部を蒸留塔に還流させ(還流比2)、

残りを塔頂抜き出し口(13)より抜き出した。定常状態になった後の塔頂抜き出し液量は154.4g/Hrであり、この液の組成はジメチルカーボネート29.0重量%とメタノール71.0重量%の混合物であった。

【0052】また、定常状態になった後の塔底抜き出し液量は35.2g/Hrであり、この液の組成はエチレングリコール87.6重量%、メタノール11.8重量%及び高沸点副生成物0.6重量%から成っており、エチレンカーボネートは全く検出されなかった。この結果は、エチレンカーボネートの反応率は100%で、ジメチルカーボネートの収率及び選択率が99.4%、エチレングリコールの収率及び選択率が99.4%であることを示している。この方法により、ジメチルカーボネートとエチレングリコールを連続して製造したが、200時間〜400時間後も、ほぼ同様の成績であった。

【0053】

【実施例2】エチレンカーボネートの代りにプロピレンカーボネートを用いる以外は、実施例1と同様な方法を行った。すなわち、原料のプロピレンカーボネートを51.0g/Hrで供給し、塔頂より156.5g/Hrで、塔底より4.0.1g/Hrで液を抜き出した。塔底部の温度は約148℃であった。その他の条件は実施例1と同じである。

【0054】塔頂抜き出し液の組成はジメチルカーボネート28.5重量%とメタノール71.5重量%であり、また塔底抜き出し液の組成はプロピレングリコール94.0重量%、メタノール5.0重量%及び高沸点副生成物1.0重量%から成っており、プロピレンカーボネートは全く検出されなかった。この結果はプロピレンカーボネートの反応率は100%で、ジメチルカーボネートの収率及び選択率が99.2%、プロピレングリコールの収率及び選択率が99.2%であることを示している。この方法により、ジメチルカーボネートとプロピレングリコールを連続して製造したが、200時間〜400時間後も、ほぼ同様の成績であった。

【0055】

【実施例3】図1において反応器A、B、C、Dに充填してある触媒の代りに、ディクソパッキング(6mmφ)を充填し、触媒としての酢酸鉛(200ppm)を含むエチレンカーボネートとメタノールの混合液(重量比:エチレンカーボネート/メタノール=88/12)を原料導入口(12)より、予熱器(2)を通して、70℃に予熱して反応器Aに50.0g/Hrの流量で導入した。反応器はいずれも温度90℃、内圧約5Kg/cm²に設定した。また、メタノールを塔底部導入口(12)より、蒸留塔(4)を通すことによってメタノール蒸気として塔内に150g/Hrの流量で導入した。その他の条件は実施例1とはほぼ同様であった。定常状態になった後の塔頂抜き出し液は154.5g/Hrであり、塔底抜き出し液は45.5g/Hrであった。

また塔底内部温度は約110℃であった。

【0056】塔頂抜き出し液の組成はジメチルカーボネート29重量%とメタノール71重量%の混合物であった。また塔底抜き出し液の組成は、エチレングリコール67.7重量%、メタノール31.6重量%及び高沸点副生成物0.7重量%（鉛成分も含む）であり、エチレンカーボネートは全く検出されなかった。この結果はエチレンカーボネートの反応率は100%でジメチルカーボネートの収率及び選択率は99.6%、エチレングリコールの収率及び選択率は99.4%であることを示している。

【0057】

【発明の効果】本発明の方法により、環状カーボネートと脂肪族モノアルコール類を原料として、ジアルキルカーボネート類とジオール類を連続的に高収率、高選択率で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明を実施するためのプロセス例の模式図である。

【符号の説明】

- 1：蒸留塔
2：予熱器
3：凝縮器
4：蒸発器
5：加熱器

10 A～D：反応器

11：高沸点原料導入口

12：低沸点原料導入口

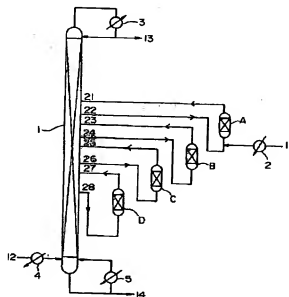
13：低沸点反応生成物抜き出し口

14：高沸点反応生成物抜き出し口

21, 23, 25, 27：反応器から蒸留塔への導入口

22, 24, 26, 28：蒸留塔から反応器への抜き出し口

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 山口 昭

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☒ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.